

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ В ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКЕ

А.Б. Петрова, А.В. Чернявский

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: abk9@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE DIFFUSION OF ALUMINUM IONS IN THE ZIRCONIA CERAMICS

A.B. Petrova, A.V. Chernyavskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: abk9@tpu.ru

Abstract. Using secondary ion mass spectrometry (SIMS) we have investigated the concentration vs. depth profile of Al, thermally diffused into 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP). The bulk diffusion and grain boundary diffusion coefficients (D_T and D_{GB} , respectively) in the temperature range of 1523-1823 K have been obtained for Al in 3Y-TZP. The experimental results can be well represented by the expressions:

$$D_T = 1.53 \times 10^2 \exp\left(\frac{4.97[\text{eV}]}{k_B T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$$

and

$$D_{GB} \delta s = 3.3 \times 10^4 \exp\left(\frac{5.96[\text{eV}]}{k_B T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$$

where δ is the grain-boundary width and s is the segregation factor.

Известно, что добавка оксида алюминия в материалы, получаемые на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, приводит к модификации ряда полезных свойств этих материалов (высокая прочность и трещиностойкость, ионная проводимость и высокая пластичность при высоких температурах и т.д.). При изготовлении изделий из керамики исходный материал подвергается воздействию высоких температур и, следовательно, важную роль в формировании свойств изделий играет диффузионный массоперенос. Поэтому целью работы явилось изучение диффузионных характеристик алюминия в поликристаллических образцах диоксида циркония.

В настоящей работе исследовалась керамика на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония из плазмохимических порошков состава $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ (моль%), произведенных на Сибирском Химическом Комбинате (г. Северск) разложением водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда. Предварительная обработка плазмохимических порошков была осуществлена в планетарной мельнице со временем помола 15 мин. Компактирование образцов производилось при помощи одноосного статического прессования в пресс-формах диаметром 12 мм при давлении 130 МПа. Спекание проводилось в воздушной среде в печи сопротивления при 1673 К в течение 120 минут. Полученные в виде таблеток образцы имели пикнометрическую плотность

$\rho = 5.7 \text{ г/см}^3$ и пористость на уровне 6.5 %. После спекания образцы полировались и затем подвергались нормализующему отжигу в течение одного часа при температуре 1273 К. Впоследствии на поверхность таблеток термическим испарением в вакууме была нанесена пленка алюминия толщиной примерно 200 нм. Затем образцы подвергались отжигу при температуре 873 К для окисления пленки алюминия. Диффузионные отжики были проведены при температурах 1523, 1623, 1723, 1823 К в течение 120, 120, 30, 30 минут, соответственно.

Для измерения профилей распределения использовалась установка вторично-ионной масс-спектрометрии PHI 6300 (Perkin-Elmer PHI 6300 Ion Microprobe, USA), которая ранее нами использовалась для измерения профилей распределения имплантированных ионов углерода в оксид циркония в работе [1]. Для травления образцов использовался источник первичных ионов O_2^+ с энергией 5 кэВ. Поверхность образцов сканировалась пучком сфокусированных первичных ионов с размерами сторон области сканирования 700 $\mu\text{м}$. С целью исключения краевого эффекта кратера для анализа собирались вторичные ионы, приходящие с центральной части кратера травления (25 % от общей площади кратера травления). Для нейтрализации положительного заряда, накапливающегося на поверхности образца во время анализа, применялась электронная пушка, пучок электронов которой сканировал поверхность образца. После проведения измерений с помощью профилометра определялась глубина кратера травления, и затем были построены зависимости интенсивности сигнала вторичных ионов примеси от глубины травления. По этим зависимостям можно судить о концентрации и распределении примесных ионов по глубине образца, если в изучаемой области концентраций соблюдается прямая пропорциональность между количеством анализируемой примеси и выходом вторичных ионов. Как показано в [2], такая пропорциональность соблюдается практически всегда при малом содержании (до 1%) примеси замещения или внедрения в чистых материалах, а также во многих важных случаях для разбавленных и концентрированных твердых растворов, в которых не наблюдаются заметные изменения фазового состава при изменении концентрации компонентов.

На рис.1 приведены измеренные профили распределения ионов Al, Zr по глубине образца оксида циркония после проведения диффузионного отжига при температуре 1523 К, качественно такой же вид имели профили, полученные при других температурах.

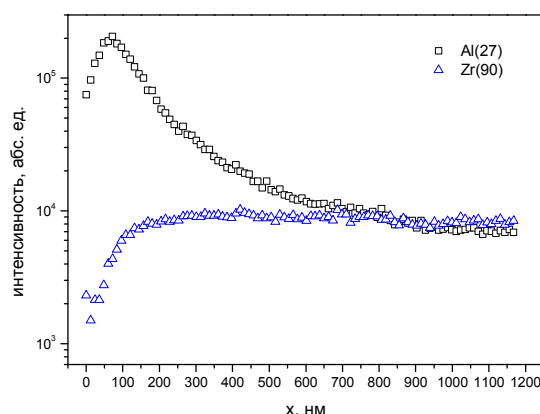


Рис.1. Распределение ионов по глубине образца оксида циркония после отжига при 1523 К в течение 120 минут

Аппроксимируя измеренные профили распределения ионов алюминия решением уравнения Фика для наших условий, можно определить коэффициенты диффузии ионов алюминия. Поскольку образцы имеют поликристаллическую структуру, для них характерна зернограничная диффузия, и из профиля распределения ионов можно определить как объемные коэффициенты диффузии, так и коэффициенты диффузии по границам зерен. Аппроксимируя начальный участок распределения ионов решением, взятым из работы [3], были определены объемные коэффициенты диффузии алюминия D_T в оксиде циркония. Температурная зависимость D_T приведена на рис.2, и в соответствии с законом Аррениуса она описывается следующим выражением:

$$D_T = 1.53 \times 10^2 \exp\left(\frac{4.97[\text{eV}]}{k_B T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right].$$

Коэффициенты зернограничной диффузии D_{GB} , определенные по второму, более глубокому участку измеренных профилей распределения, описываются следующим выражением:

$$D_{GB} \delta s = 3.3 \times 10^4 \exp\left(\frac{5.96[\text{eV}]}{k_B T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right],$$

где δ – ширина межзеренной границы и s коэффициент сегрегации.

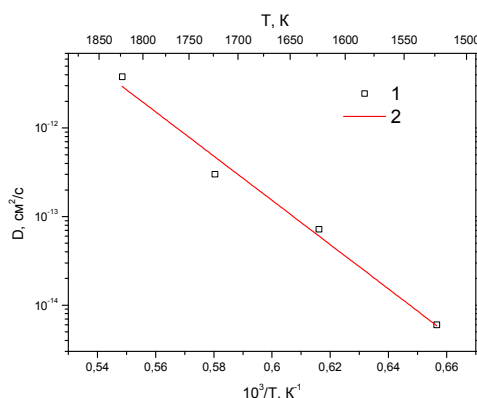


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии (1) Al в диоксиде циркония и прямая, аппроксимирующая экспериментальные данные (2)

Сравнение полученных нами данных по коэффициентам диффузии с данными работы [4] дает удовлетворительное их соответствие, что позволяет судить о корректности проведенных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghyngazov S. A., Vasil'ev I. P., Surzhikov A. P., Frangulyan T. S., Chernyavskii A. V. Ion processing of zirconium ceramics by high-power pulsed beams // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60, N 1. – pp. 128-132.
2. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.:Наука, 1983. – 296 с.
3. Whipple R.T.P. Concentrations contours in grain boundary diffusion // Phil. Mag. – 1954. – Vol.45 (371) – pp. 1225–1236.
4. Kazimierz Kowalski, Katarzyna Obal, Zbigniew Pedzich, Krystyna Schneider, Mieczyslaw Rekas Lattice and grain-boundary diffusion of Al in tetragonal yttria-stabilized zirconia polycrystalline ceramics (3Y-TZP) analyzed using SIMS // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97, Issue 10 – pp. 3122–3127